

# 九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1601147R

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

## 小角 X 線散乱測定を用いたセルロース材料の構造解析 およびその応用 (VI)

### Analysis and application of cellulosic materials using small-angle X-ray scattering (VI)

宮寄未彩、巽 大輔

Misa Miyazaki and Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院

Faculty of Agriculture, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

セルロース／酢酸セルロースのイオン液体溶液から製膜したフィルムおよびセルロース繊維（ラミーおよび微結晶セルロース）に水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理（マーセル化）を施した試料について、小角 X 線散乱（SAXS）測定ならびに広角 X 線回折（WAXD）測定を行った。フィルムについてはブレンド比の違いに起因する差異はみられなかった。これは、ブレンドフィルムが均一であることを示す。また、マーセル化した試料についても、試料の違いに起因する差異はみられなかった。これは、サスペンション系で測定したためと考えられる。

#### (English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray diffraction (WAXD) measurements were applied to cellulose/cellulose acetate blend films formed from their ionic liquid solution and to alkaline treated (i.e., mercerized) cellulose fibers (ramie and microcrystalline cellulose). No difference were seen in the SAXS profiles of the blend films. This indicates that the blend films are structurally uniform. In contrast, there was no difference in the mercerized celluloses in spite of there should be some differences depending on the different treatments. This is because they were measured in a disperse system.

#### 2. 背景と目的

セルロースを材料として利用するための基礎研究として、報告者らは、天然セルロースの溶液特性およびセルロース繊維分散系の構造と物性に関して検討を行ってきた。前年度は、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液に電場を印加して作成したゲル、イオン液体系から調製されたフィルム、さらにはセルロース繊維にアルカリ処理（マーセル化）を施した繊維について小角 X 線散乱測定を行い、それぞれの構造解析を行った。本年度も引き続きセルロースのゲル、フィルム、繊維といった材料の構造解析を目的とする。前々回および前回は、アルカリ水溶液で膨潤したセルロースゲルの相関長およびアルカリ処理（マーセル化）を施したセルロース繊維の長周期構造を小角 X 線散乱測定で検討

した。今回は、セルロースフィルムおよびアルカリ処理したセルロースの構造を検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

セルロースおよび酢酸セルロースをイオン液体Tetrabutylammonium acetate([TBA][Ac])に溶解させてブレンドした系からフィルムを調製した。両者のブレンド比および凝固に用いる液体を変えることで種々のブレンドフィルムを作成した。

一方、アルカリ処理の影響を検討する実験では、セルロース試料にはラミー繊維および微結晶セルロース (フナセル) を用いた。これを17.5wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸してアルカリ処理とした。また、ナノファイバー化したサスペンションも準備した。

これらの試料を、ホルダーに固定し (サスペンションはキャピラリーに充填)、BL11において $E = 8.0$  keV、カメラ長2,743 mmおよび138 mmでそれぞれ小角X線散乱 (SAXS) および広角X線回折 (WAXD) 測定を行った (図1)。検出にはPILATUSを用いた。doseはフィルムでは500 sとし、繊維および繊維分散系では2000 sとした。

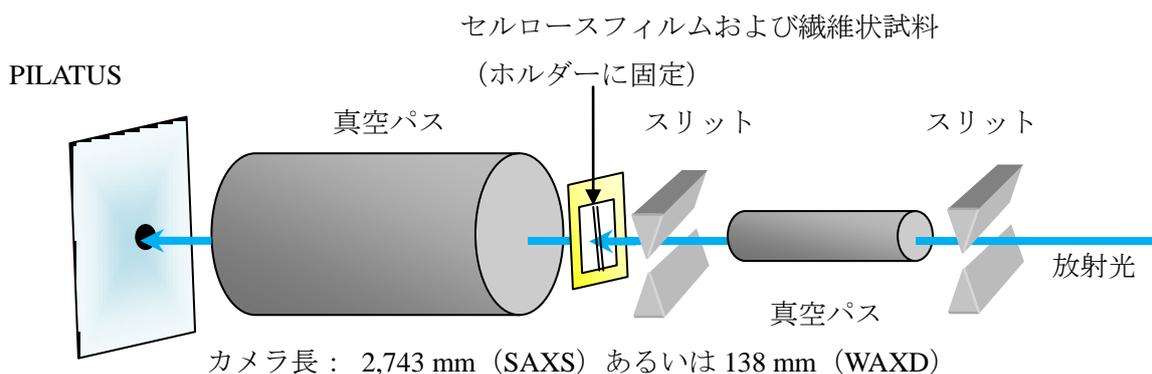


図1 実験レイアウト。

### 4. 実験結果と考察

セルロース/酢酸セルロースブレンドフィルムの SAXS 測定より得られた像を図2に示す。酢酸セルロース (CDA) のブレンド率を1~10%に変化させてみたが、SAXS 像に顕著な差異は見られなかった。このブレンド率の範囲では、フィルムに相分離等の構造変化が生じていないことが示唆される。

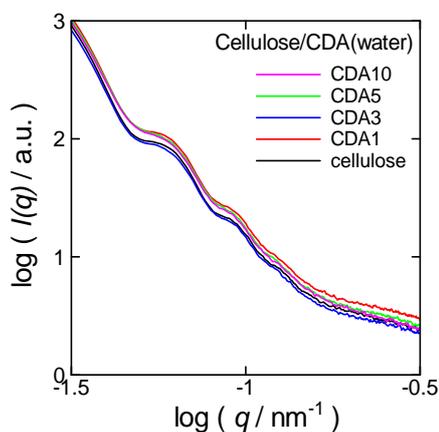


図2 セルロース/酢酸セルロースブレンドフィルムの SAXS 像。

CDA (酢酸セルロース) のあとの数字は CDA のブレンド比を%で表す。

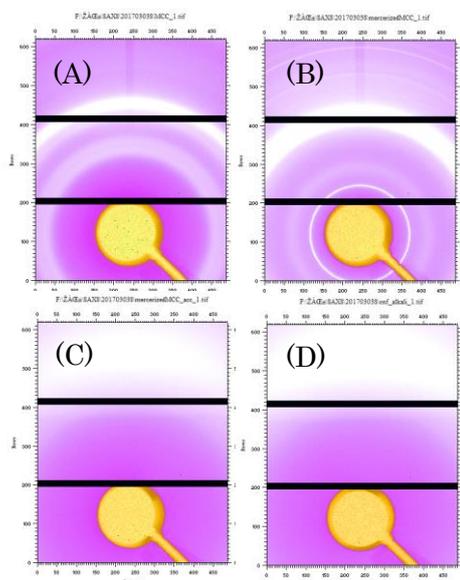


図3 マーセル化した微結晶セルロースの WAXD 像。

図3は、マーセル化したセルロースの広角X線回折 (WAXD) 像である。(A)は微結晶セルロース、(B)はそれをマーセル化したもの、(C)はそれをナノファイバー化したもの (サスペンション)、(D)はその逆にナノファイバーをマーセル化したもの (サスペンション) である。(A)→(B)でセルロースの結晶構造がセルロース I からセルロース II に転移していることがわかるが、(C)および(D)は散乱が散漫であり、両者の相違は認められなかった。

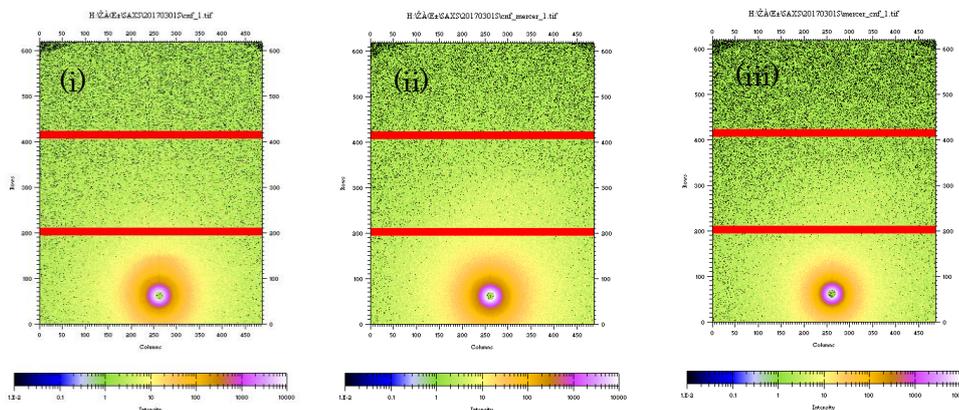


図4 マーセル化した微結晶セルロースの SAXS 像.

図4は、マーセル化したセルロースの小角 X 線散乱 (SAXS) 像である。(i)はセルロースナノファイバー (サスペンション)、(ii)はそれをマーセル化したもの (サスペンション、図3の(D)と同じ)、(iii)はマーセル化ののちにナノファイバー化したもの (サスペンション、図3の(C)と同じ) である。いずれも、長周期構造のような特異な散乱は見られず、試料間の相違は認められなかった。なお、断面 Guinier プロットより得られるファイバーの直径は数十 nm であり、既往の数値に近い値となった。

## 5. 今後の課題

今回の測定では、フィルム試料でも繊維試料でも、試料ごとの構造の差異はほとんどみられなかった。フィルムにおいては、ブレンドが均一に行われたことを示唆する一方、繊維においては本来あるべき構造の差異が認められなかった。これは、サスペンション系で測定をしたことも要因の一つと考えられるであろう。今後は、試料を凍結乾燥するなどして散乱強度のアップを図りたい。

今回、はじめて WAXD 測定も行ったが、同じ BL で SAXS と WAXD の両方の情報が得られるのは非常にパワフルであり、今後もそのような検討を行っていきたいと考えている。

## 6. 参考文献

- 1) Alexander, L. E., 高分子の X 線回折, 浜田文将, 梶 慶輔 訳, 化学同人, 京都, (1973).
- 2) Nishiyama, Y., *Cellulose Commun.*, **10**, 165-169 (2003).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

第 54 回 化学関連支部合同九州大会 (2017 年 7 月 1 日、北九州) にて発表。

The 4th International Cellulose Conference ICC 2017 (2017 年 10 月 18 日~20 日、福岡) にて発表予定。

平成 29 年度 繊維学会秋季研究発表会 (2017 年 11 月 1 日~2 日、宮崎) にて発表予定。

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

セルロース、小角 X 線散乱、繊維、マーセル化

## 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2016 年度実施課題は 2018 年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2019 年 3 月)